

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-132944

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.CI. H01M 10/40
C07D307/33
C07D307/60
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 2001-323132

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 22.10.2001

(72)Inventor : TAKEHARA MASAHIRO
SASAKI YUKIO
UE MAKOTO

(54) NONAQUEOUS SYSTEM ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery of nonaqueous system electrolytic solution which is superior in charge and discharge efficiency and storage characteristics even at a high temperature, and nonaqueous system electrolytic solution used in the battery.

SOLUTION: The nonaqueous system electrolytic solution in which lithium salt is dissolved in a nonaqueous solvent includes a sulfolane compound. The nonaqueous solvent includes the sulfolane compound wherein at least one hydrogen atom linked with a carbon atom constituting a sulfolane ring is substituted by a fluorine atom. The battery employs the solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-132944

(P2003-132944A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 M 10/40
C 07 D 307/33
307/60
H 01 M 4/02

識別記号

F I
H 01 M 10/40
C 07 D 307/60
H 01 M 4/02

テマコト^{*}(参考)
A 4 C 0 3 7
Z 5 H 0 2 9
C 5 H 0 5 0
D

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-323132(P2001-323132)

(22)出願日 平成13年10月22日(2001.10.22)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 竹原 雅裕

茨城県稟敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

(72)発明者 佐々木 幸夫

神奈川県秦野市南矢名1130-72

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 嘉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高温下でも充放電効率、保存特性に優れた非水系電解液二次電池及びそれに用いられる非水系電解液を提供する。

【解決手段】 リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、該非水溶媒が、スルホラン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が少なくとも1個フッ素原子で置換されたスルホラン化合物を含有するリチウム二次電池用非水系電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、該非水溶媒が、スルホラン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が少なくとも1個フッ素原子で置換されたスルホラン化合物（以下、フッ化スルホラン化合物という）を含有することを特徴とするリチウム二次電池用非水系電解液。

【請求項2】 フッ化スルホラン化合物が、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2-フルオロ-3-メチルスルホラン、3-フルオロー-3-メチルスルホラン、4-フルオロー-3-メチルスルホラン及び5-フルオロー-3-メチルスルホランからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載のリチウム二次電池用非水系電解液。

【請求項3】 フッ化スルホラン化合物を電解液重量の0.01～10重量%含有する、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用非水系電解液。

【請求項4】 非水溶媒の70容量%以上がそれぞれ炭素数3～9のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル及び鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒であり、かつ非水溶媒の20容量%以上がそれぞれ炭素数3～9のラクトン化合物及び環状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒である、請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池用非水系電解液。

【請求項5】 リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiBF₂(C₂F₅)₂及びLiBF₂(C₂F₅)₂からなる群から選ばれるリチウム塩の少なくとも1種である、請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池用非水系電解液。

【請求項6】 金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを備えたりチウム二次電池において、該非水系電解液が請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池用非水系電解液であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】 負極が、X線回折における格子面(002)面のd値が0.335～0.34nmの炭素材料を含有するものである、請求項6又は7に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 正極が、リチウム遷移金属複合酸化物を含むものである、請求項6又は7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 正極が、リチウムコバルト酸化物、リチ

ウムニッケル酸化物及びリチウムマンガン酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種のリチウム遷移金属複合酸化物を含むものである、請求項8に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。詳しくは本発明は、大電流時の充放電効率が向上し、かつ高温下でも充放電効率、保持特性の優れた非水系電解液二次電池及びそれを与える非水系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の改善も要望されている。現在、正極には、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂等の金属酸化物塩が、負極には、金属リチウムの他、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料や、Sn、S₁等の金属酸化物材料といったリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な化合物を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。

【0003】しかしながら、これらリチウム二次電池においては、正極および/または負極上において、程度の差異はある電極表面での電解液中の溶媒の分解が起こることが知られており、このことが充放電効率や保持特性の低下の原因となっている。黒鉛系の種々の電極材を単独で、或いは、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池を例に取ると、リチウム一次電池で一般に好んで使用されるプロピレンカーボネートを主溶媒とする電解液を用いた場合、黒鉛電極表面で溶媒の分解反応が激しく進行して、黒鉛電極への円滑なリチウムの吸蔵及び放出が不可能になる。

【0004】一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないとから、非水系電解液二次電池の電解液の主溶媒として多用されている。しかしながら、エチレンカーボネートを主溶媒としても、充放電過程において電極表面で電解液が少量ずつ分解を起こすために充放電効率の低下等が起こる問題があった。また、これら正極・負極材料と電解液との親和性には、まだまだ課題があり、放電電流を大きくした場合、小さい電流にて放電した場合と比べて著しく放電容量が落ちてしまうという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非水系電解液二次電池の電解液の分解を最小限に抑えて、充放電効率が高く、高温下でも保存特性が優れ、大電流放電時の放電容量の大きい高エネルギー密度の非水系電解液二次

電池を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、非水系電解液二次電池の電解液として、特定のスルホラン化合物を含有する電解液を使用することにより、初期の充電時から正極および／または負極と電解液との親和性が向上し、かつ正極および／または負極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい被膜が効率よく生成し、過度の電解液の分解を抑制する為に、充放電効率及び保存特性が向上することを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0007】即ち本発明の要旨は、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、該非水溶媒が、スルホラン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が少なくとも1個フッ素原子で置換されたスルホラン化合物（以下、フッ化スルホラン化合物という）を含有することを特徴とするリチウム二次電池用非水系電解液、に存する。

【0008】また本発明の他の要旨は、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを備えたりチウム二次電池において、該非水溶媒がフッ化スルホラン化合物を含有するものであることを特徴とするリチウム二次電池、に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明のリチウム二次電池用非水系電解液に使用する非水溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、ラクトン化合物（環状エステル）類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、含硫黄有機溶媒等が挙げられる。これらの中では、それぞれ炭素数が3～9の、ラクトン化合物、鎖状エステル類、環状カーボネート、鎖状カーボネート及び鎖状エーテル類が好ましい。

【0010】これらの溶媒は単独で用いても、二種類以上を混合して用いてもよい。炭素数がそれぞれ3～9である環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、カルボン酸エステル及び鎖状エーテルの具体例としては、次ぎのようなものが挙げられる。

(1) 炭素数が3～9の環状カーボネート：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。この中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートがより好ましい。

(2) 炭素数が3～9のラクトン化合物： γ -アセトロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等を挙げることができ、これらの中で、 γ -アセトロラクトン

がより好ましい。

【0011】(3) 炭素数が3～9の鎖状カーボネート：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、イソブチル-t-ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート、n-ブチル-n-プロピルカーボネート、イソブチル-n-プロピルカーボネート、t-ブチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルイソプロピルカーボネート、t-ブチルイソプロピルカーボネート等を挙げができる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。

(4) 炭素数3～9のカルボン酸エステル：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-t-ブチルを挙げができる。これらの中で、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがさらに好ましい。

(5) 炭素数3～6の鎖状エーテル：ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等を挙げができる。これらの中で、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。

【0012】本発明においては、非水系電解液中の非水溶媒が、それぞれ炭素数3～9のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル及び鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれる1種以上を70容量%以上含有し、かつ非水溶媒の20容量%以上がそれぞれ炭素数3～9のラクトン化合物及び環状カーボネートからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0013】本発明の非水系電解液で使用される溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については、溶質として使用し得るものであれば特に限定はされない。その具体例として例えば、次ぎのようなものが挙げられる。

(1) 無機リチウム塩：LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiAlF₄等の無機フッ化物塩、LiCl

O₄、LiBrO₄、LiIO₄等の過ハロゲン酸塩。

【0014】(2)有機リチウム塩：LiCF₃SO₃等の有機スルホン酸塩、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、LiC(CF₃SO₂)₃等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、LiPF(CF₃)₅、LiPF₂(CF₃)₄、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₂(C₂F₅)₄、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF(n-C₃F₇)₅、LiPF₂(n-C₃F₇)₄、LiPF₃(n-C₃F₇)₃、LiPF(iso-C₃F₇)₅、LiPF₂(iso-C₃F₇)₄、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiB(CF₃)₄、LiBF(CF₃)₃、LiBF₂(C₂F₅)₂、LiBF₃(C₂F₅)₃、LiBF₂(C₂F₅)₂、LiBF(iso-C₃F₇)₃、LiBF₂(iso-C₃F₇)₂、LiBF₃(iso-C₃F₇)₂等の無機フッ化物塩のフッ素原子の一部をパーフルオロアルキル基で置換した塩が挙げられる。

【0015】これらの中で、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiBF₂(CF₃)₂、LiBF₂(C₂F₅)₂がより好ましい。なおこれらの溶質は2種類以上混合して用いてよい。

【0016】非水系電解液中の溶質のリチウム塩の濃度は、0.5~3モル/リットルであることが望ましい。濃度が低すぎると、絶対的な濃度不足により電解液の電気伝導率が不十分であり、他方、濃度が高すぎると、粘度上昇の為電気伝導率が低下し、また低温での析出が起こりやすくなる為、電池の性能が低下し、好ましくない。

【0017】本発明では、非水溶媒に、スルホラン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が1個以上フッ素原子で置換されたスルホラン化合物、即ちフッ化スルホラン化合物を含有させる。フッ化スルホラン化合物は、本発明の所期の効果を過度に阻害しない範囲で置換基を有していてよい。具体的には、次ぎのようなものが挙げられる。

【0018】(1)置換基を有しないフッ化スルホラン化合物：2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2,2-ジフルオロスルホラン、2,3-ジフルオロスルホラン、2,4-ジフルオロスルホラン、2,5-ジフルオロスルホラン、3,4-ジフルオロスルホラン、3,5-ジフルオロスルホラン、4,4-ジフルオロスルホラン、4,5-ジフルオロスルホラン、5,5-ジフルオロスルホラン、2,2,3-トリフルオロスルホラン、2,2,4-トリフルオロスルホラン、2,2,5-トリフルオロスルホラン、2,3,3-トリフルオロスルホラン、2,3,4-トリフルオロスルホラン、2,3,5-トリフルオロスルホラン、2,4,4-トリフルオロスルホラン、2,2,3-テトラフルオロスルホラン、2,2,4-テトラフルオロスルホラン、2,2,5-テトラフルオロスルホラン、2,3,3-テトラフルオロスルホラン、2,3,4-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,3-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,4-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,5-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,4-ペンタフルオロスルホラン、2,2,3,3,5-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,4,4-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,3,4-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,3,5-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,4,4-テトラフルオロスルホラン、2,2,3,3,4-ヘキサフルオロスルホラン、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロスルホラン、2,2,3,3,5,5-ヘキサフルオロスルホラン、2,2,3,4,5,5-ヘキサフルオロスルホラン、2,2,3,3,4,4-ヘプタフルオロスルホラン、2,2,3,3,4,5,5-ヘプタフルオロスルホラン、オクタフルオロスルホラン。

【0019】(2)アルキル置換基を有するフッ化スルホラン化合物：2-フルオロー-3-メチルスルホラン、2-フルオロー-2-メチルスルホラン、3-フルオロー-3-メチルスルホラン、3-フルオロー-2-メチルスルホラン、4-フルオロー-3-メチルスルホラン、4-フルオロー-2-メチルスルホラン、5-フルオロー-3-メチルスルホラン、5-フルオロー-2-メチルスルホラン、2-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、3-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、4-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、5-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、2,2-ジフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,4-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,5-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,4-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,5-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,4,4-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,3-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,4,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,5,5-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4,5,5-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4,4-ヘプタフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4,5,5-ヘプタフルオロー-3-メチルスルホラン、オクタフルオロー-3-メチルスルホラン。

【0020】(3)アルキル置換基を有するフッ化スルホラン化合物：2-フルオロー-3-メチルスルホラン、2-フルオロー-2-メチルスルホラン、3-フルオロー-3-メチルスルホラン、3-フルオロー-2-メチルスルホラン、4-フルオロー-3-メチルスルホラン、4-フルオロー-2-メチルスルホラン、5-フルオロー-3-メチルスルホラン、5-フルオロー-2-メチルスルホラン、2-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、3-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、4-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、5-フルオロー-2,4-ジメチルスルホラン、2,2-ジフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,4-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,5-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,4-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,5-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,4,4-トリフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,3-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,3,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,4,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,5-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4,4-テトラフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,5,5-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,4,5,5-ヘキサフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4,4-ヘプタフルオロー-3-メチルスルホラン、2,2,3,3,4,5,5-ヘプタフルオロー-3-メチルスルホラン、オクタフルオロー-3-メチルスルホラン。

【0022】(5) トリフルオロアルキル置換基を有するフッ化スルホラン化合物：2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、3-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、5-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、2、2-ジフル

メチル)スルホラン、2, 2, 3, 4, 5, 5-ヘキサフルオロー-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、2, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロー-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、ヘプタフルオロー-3-(トリフルオロメチル)スルホラン。

【0023】フッ化スルホラン化合物は、例えばスルホラン又は置換基を有するスルホラン(以下、まとめてスルホラン類という)をフッ素ガスと接触させて反応させることによって製造することができる。置換基を有するスルホランとしては、例えばアルキル基を有するスルホランが用いられる。上記反応に用いられるフッ素ガスは極めて反応性が高いので、反応の暴走を防止するために、フッ素ガスに対して不活性なガスで希釈したものを用いることが好ましい。このような不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、フッ化水素又は炭素数4以下のパーカーフルオロアルカンが用いられる。不活性ガス中のフッ素ガスの濃度は、通常1～50容量%、好ましくは5～30容量%である。スルホラン類に対するフッ素ガス(F₂)の仕込みモル比は、通常0.01～1.0であるが、より好ましくは、0.1～2である。

【0024】スルホラン類とフッ素ガスとの反応は、通常、液相のスルホラン類中に希釈されたフッ素ガスを導入して行われるが、フッ素ガスに対し不活性な溶媒の存在下で反応を行ってもよい。反応温度は、通常、-80℃～100℃、好ましくは-30℃～80℃の範囲である。反応圧力は、通常常圧であるが、場合により減圧又は加圧条件で行ってもよい。反応時間は、スルホラン類の種類、溶媒の種類、反応温度、目的化合物等によって異なるが、通常は1～500時間である。

【0025】上記反応の際、反応により生成するフッ化水素を吸収するために、フッ化ナトリウムのような、フッ化物塩を反応系中に加えてよい。また、スルホラン類を酸化させて、フッ素ガスとの気相反応で実施することも可能である。この場合も、反応の暴走を防止するため、不活性ガスで希釈することが必要になる。反応温度としては、30～250℃で行うことができるが、50～150℃の範囲で行うことが好ましい。

【0026】反応方式は回分式、半回分式、流通式いずれの方法でも可能であり、伝熱制御のし易いマイクロリアクターを使用することもできる。反応によって得られるフッ化スルホラン化合物は、モノ置換体、ジ置換体からパーカーフルオロ置換体まで、種々の置換体が考えられる。反応条件を調節することにより、目的とする置換体をより高い収率で得ることができる。ただし、過度のフッ素化を行なうと、得られるフッ化スルホラン化合物は不安定になりやすく、製造及び異性体との分離も困難になること、さらに、パーカーフルオロ化すると、異性体との分離は不要になるが、生成物の溶解度の低下を招きやすくなるので、注意が必要である。

【0027】好適なフッ化スルホラン化合物としては、

2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2-フルオロー-3-メチルスルホラン、3-フルオロー-3-メチルスルホラン、4-フルオロー-3-メチルスルホラン、2-フルオロー-2-メチルスルホラン、3-フルオロー-2-メチルスルホラン、4-フルオロー-2-メチルスルホラン、5-フルオロー-2-メチルスルホラン、2-フルオロー-2, 4-ジメチルスルホラン、3-フルオロー-2, 4-ジメチルスルホラン、4-フルオロー-2, 4-ジメチルスルホラン等のモノフルオロスルホランが挙げられ、より好ましくは、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2-フルオロー-3-メチルスルホラン、3-フルオロー-3-メチルスルホラン、4-フルオロー-3-メチルスルホランが挙げられる。

【0028】フッ化スルホラン化合物は、単独でも2種類以上が混合されていてもよく、上記製造時に分離困難な異性体を分離せずに用いてもよい。また、リチウム二次電池の電解液に添加することができる公知の化合物、例えば皮膜生成剤、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤等と混合して用いてもよい。フッ化スルホラン化合物の配合量は、非水系電解液の重量に基づいて0.01～1.0重量%が好ましく、0.1～6重量%がより好ましい。配合量が多すぎると充放電効率や保存特性等の電池特性が低下することがある。

【0029】本発明のリチウム二次電池を構成する負極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る材料を含むものであれば特に限定されないが、その具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料、金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金が挙げられる。

【0030】これらの内、炭素材料として好ましくは種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料が挙げられる。これらの炭素材料は学振法によるX線回折で求めた格子面(002)面のd値(層間距離)が0.335～0.34nm、より好ましくは0.335～0.337nmであるものが好ましい。これら炭素材料は、灰分が1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下でかつ学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)が30nm以上であることが好ましい。結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上がより好ましく、100nm以上であるものがさらに好ましい。また、メジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、1～100μm、好ましくは3～50μm、より好ましくは5～40μm、更に好ましくは7～30μmである。また、BET法比表面積は、

通常、0.5~25.0 m²/g であり、好ましくは0.5~20.0 m²/g、より好ましくは0.6~15.0 m²/g、更に好ましくは0.6~10.0 m²/g である。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において 1580~1620 cm⁻¹ の範囲にピーク P_A (ピーク強度 I_A) と 1350~1370 cm⁻¹ の範囲のピーク P_B (ピーク強度 I_B) との強度比 R = I_B / I_A が 0~0.5、1580~1620 cm⁻¹ の範囲のピークの半値幅が 26 cm⁻¹ 以下、更に 25 cm⁻¹ 以下がより好ましい。

【0031】またこれらの炭素質材料にリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物を混合して用いることもできる。炭素質材料以外のリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba 等の金属とLiの合金、またはこれら金属の金属酸化物、リチウム金属が挙げられるが、好ましくは、Sn酸化物、Si酸化物、Al酸化物、Sn、Si 及びAlのリチウム合金、金属リチウムが挙げられる。

【0032】これらの負極材料は2種類以上を混合してもよい。これらの負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0033】結着剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。増粘剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

【0034】また導電材を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0035】本発明のリチウム二次電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニ

ッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要に応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができます。

【0036】正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が用いられる。これらの中では、アルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。ただし、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布等を用いるのが好ましい。

【0037】負極、正極及び非水系電解液を備えた本発明のリチウム二次電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0038】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明の具体的な態様を更に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【正極の作製】正極活物質として LiCoO₂ 8.5 重量% にカーボンブラック 6 重量%、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製、商品名：KF-1000）9 重量% を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 1.2.5 mm の円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0039】【負極の作製】X線回折における格子面(002面)のd値が0.336 nm、晶子サイズ(Lc)が、100 nm以上(264 nm)、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が17 μm、BET法比表面積が8.9 m²/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において 1580~1620 cm⁻¹ の範囲のピーク P_A (ピーク強度 I_A) と 1350~1370 cm⁻¹ の範囲のピーク P_B (ピーク強度 I_B) との強度比 R = I_B / I_A が 0.15、1580~1620 cm⁻¹ の範囲のピークの半値幅が 22.2 cm⁻¹ である人造黒鉛粉末（ティムカル社製、商品名：KS-44）9.4 重量% に蒸留水で分

散させたスチレン-ブタジエンゴム（SBR）を固形分で6重量%となるように加え、ディスパーザーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ18μmの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電極を作製し負極として用いた。

【0040】【コイン型セルの作製】上記の正極、負極及び非水系電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0041】【コイン型セルの評価】25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで0.5mA定電流で充放電試験を行い、2サイクル目の放電容量を2サイクル目の充電容量で割った値を2サイクル目充放電効率とした。また、4サイクル後に同一条件にて充電したのち、5サイクル目として、0.5mA定電流で充電後、5mA定電流で放電試験を行い、4サイクル目の放電容量で割った値を大電流放電特性とした。

【0042】さらに、5サイクル目放電後、さらに0.5mA定電流で放電し、再度充電状態として85℃で72時間保存した後、放電させ、次いで7サイクル目の充電及び放電を行なった。この7サイクル目の放電容量を7サイクル目の充電容量で割った値を保存特性とした。

【実施例1】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に乾燥アルゴン雰囲気下で十分に乾燥を行ったヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）を溶質として1モル/リットルの割合で溶解し、更に3-フルオロスルホランを電解液の重量に対し2重量%の割合で溶解し、上記の方法にてコイン型セルを作製し、初期充放電効率、保存特性に関し、評価を行なった。

【0043】【実施例2】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解し、更に2-フルオロスルホランを電解液の重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0044】【実施例3】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解し、2-フルオロ-3-メチルスルホランを電解液の重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0045】【実施例4】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解し、更に2-フルオロスルホラン：3-フルオロスルホランのモル比2:8の混合物を電解液の重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0046】【実施例5】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にテトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）を1モル/リットルの割合で溶解し、更に3-フルオロスルホランを電解液の重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0047】【実施例6】γ-ブチロラクトンにLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解し、更に3-フルオロスルホランを電解液の重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【比較例1】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0048】【比較例2】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に、LiBF₄を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【比較例3】γ-ブチロラクトンに、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0049】これらの評価結果を表-1に示す。

【0050】

【表1】

表-1

	2サイクル目 充放電効率 %	大電流 放電特性 %	85°C 72時間 放置後保存特性 %
実施例1	99.4	71.6	76.1
実施例2	99.3	70.1	78.0
実施例3	99.6	72.1	77.2
実施例4	99.2	72.4	85.2
実施例5	95.8	63.1	63.1
実施例6	96.3	51.4	72.4
比較例1	99.4	33.2	69.2
比較例2	96.4	29.2	61.2
比較例3	98.4	34.5	62.5

【0051】

【発明の効果】本発明の非水系電解液を使用することに

より、高温下でも充放電効率、保存特性が向上した非水系電解液二次電池が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
H 0 1 M 4/58F I
C 0 7 D 307/32→→→(参考)
E

(72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4C037 EA20 LA03

5H029 AJ02 AJ03 AJ07 AK03 AL02

AL06 AL07 AL12 AL18 AM03

AM04 AM05 AM07 CJ08 HJ01

HJ02 HJ07 HJ13

5H050 AA02 AA08 AA10 AA13 BA15

CA08 CA09 CB02 CB07 CB08

CB12 CB29 GA10 HA01 HA02

HA07 HA10 HA13